

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Pat ntschrift
10 DE 43 37 643 C 1

21 Aktenzeichen: P 43 37 643.6-41
22 Anmeldetag: 4. 11. 93
23 Offenlegungstag: —
25 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 3. 8. 95

51 Int. Cl.⁶:
C 01 F 7/02
B 01 J 21/04
C 03 C 17/23
C 09 D 1/00
C 09 K 3/14
C 30 B 29/26
// C 01 G 1/02, C 01 F
7/16

DE 43 37 643 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

RWE-DEA AG für Mineraloel und Chemie, 22287
Hamburg, DE

74 Vertreter:

Müller, H., Dipl.-Ing., 80539 München; Schupfner, G.,
Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., 21244 Buchholz; Gauger, H.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 80539 München

72 Erfinder:

Noweck, Klaus, Dr., 25541 Brunsbüttel, DE;
Schlimansk, Jürgen, Dr., 25541 Brunsbüttel, DE;
Meyer, Arnold, 25693 St. Michaelisdonn, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 38 43 984 A1

54 Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Tonerdehydraten böhmischer Struktur und
Verwendung derselben

- 57 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydra-
ten böhmischer Struktur bereitgestellt. Diese Tonerdehy-
drate sind in Wasser dispergierbar. In den erhaltenen
kolloidalen Dispersionen mit einem pH-Wert zwischen 3 und
7 liegt der Böhmit bzw. Pseudoböhmit in nanokristallinen
Strukturen (< 4 nm) vor, die der Dispersion eine ungewöhn-
lich hohe Transluzenz verleihen.

DE 43 37 643 C 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Tonerdehydraten böhmischer Struktur mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 1 bis 20%, insbesondere 5 bis 15%, durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden und Zugabe einer Säure sowie Verwendungen derselben.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Aluminiumoxidhydraten (Tonerdehydraten) hängen weitestgehend von den Verfahrensmaßnahmen bei der Herstellung ab. Es sind Herstellungsverfahren bekannt, mit denen angestrebt wurde, die für eine bestimmte anwendungstechnische Verwendung speziell benötigte Eigenschaft einzustellen. Auch die Herstellung von wasserdispergierbaren Tonerdehydraten ist bereits beschrieben.

Gemäß der DE 24 08 233-C2 wird säuredispergierbarer Böhmit verwendet und dieses pulverige Material vornehmlich in einem Wirbelbett mit gasförmigen Säuren (z. B. Chlorwasserstoff oder NO_2) begast. Dieser Prozeß geht von kommerziell erhältlichen Böhmitpulvern aus, die nachbehandelt werden müssen, um sie wasserdispergierbar zu machen. Aufgrund der gegebenen hohen Kristallinität der Ausgangspulver (> 5 nm, röntgenographisch bestimmt am 021-Reflex des Böhmits) erzielt man aus solchen nachbehandelten Pulvern unter Zusatz von Wasser Dispersionen, die zwar eine hohe Dispergierbarkeit ($D > 97\%$) aufweisen, jedoch stets in ihrer optischen Erscheinung milchig trübe sind. Diese Dispersionen haben niedrige Transluzenzwerte von 0–50%.

Die Transluzenzwerte sind ein Maß für die Größe der in der Dispersion vorliegenden kolloidalen Böhmitteilchen. Je höher der Transluzenzwert, desto kleiner sind die Kolloide. Je kleiner die Kolloide in der Dispersion, desto größer ist ihre spezifische Oberfläche. Je größer die spezifische Oberfläche, desto stärker sind die Bindekräfte der Partikel.

Gemäß der DE 36 43 984-A1 bzw. der ihr entsprechenden US 4 676 928-A wird eine Tonerdehydrat-Aufschlämmung aus der wäßrigen Phase des Ziegler-Prozesses mit Säuren versetzt. Die so behandelte Tonerdehydrataufschlämmung wird bei pH-Werten zwischen 5 und 9 einer hydrothermalen Alterung unterzogen und getrocknet. Mit der Alterung einher geht ein starker Anstieg der Kristallinität des Tonerdehydrats. Es werden Kristallitgrößen zwischen 8,5 und 25 nm erreicht. Die aus diesem Prozeß erhaltenen böhmischen Pulver sind ebenfalls leicht wasserdispergierbar ($D > 98\%$), führen aber auch zu milchigen bis milchig trüben Dispersionen. Die Transluzenzwerte solcher Dispersionen liegen im Bereich von 0,5–50%. Auch hier ist die Ursache für die Trübheit des Materials die hohe Kristallinität der eingesetzten Tonerdehydrataufschlämmung, die durch die anschließende hydrothermale Alterung noch erhöht wird.

Beide Verfahren sollen hohe Feststoffgehalte (bis zu 30%) in den gebrauchsfertigen Tonerdehydratdispersionen einstellen. Ein Verdünnen der erhaltenen milchig trüben Dispersionen auf vergleichsweise niedrige Feststoffgehalte (ca. 5–10%) ändert aber nichts an den niedrigen Transluzenzwerten. Die Ursache für die niedrige Transluzenz liegt in der Kristallinität der verwendeten oder hergestellten Ausgangsprodukte. Die so hergestellten Böhmiten führen im kolloidalen Zustand zu Partikeln mit einem Durchmesser > 100 nm.

Gemäß der EP 0 505 896-A1 werden zur Herstellung wasserdispergierbaren Böhmits kommerziell erhältliche Tonerdehydrate mit unterschiedlichem kristallinen Aufbau (Aluminiumoxidmonohydrate bzw. Aluminiumoxidtrihydrate o. ä.) eingesetzt. In einem Löseprozeß reagiert die hochkristalline Aluminiumkomponente mit hohen Mengen an Salpetersäure bei einem pH-Wert unter 3,5, erhöhtem Druck und der Temperatur zu böhmischen Tonerdehydraten, die kristallin und wasserdispergierbar sind. Diese Materialien weisen alle Kristallitgrößen oberhalb von 6 nm (gemessen am 021-Reflex) auf und werden vornehmlich zur Schleifmittelherstellung eingesetzt.

Nach keinem der beschriebenen Herstellungsverfahren wird auf direktem Wege ein wasserdispergierbares böhmisches Tonerdehydratpulver erzeugt. Diese Verfahren sind aufwendig, da sie sich auf vorhandene Standardprodukte stützen und versuchen, diese durch nachträgliche kostspielige Veredelungsschritte wasserdispergierbar zu machen. Die Kristallinität der so dargestellten Produkte liegt über 5 nm. Wasserdispergierbare Materialien unterhalb dieser Kristallitgröße stehen bislang nicht zur Verfügung. Durch diese Verfahren wird zwangsläufig die Kristallinität der entstehenden wasserdispergierbaren Materialien weiter erhöht. Damit einhergehend kommt es zur Erniedrigung der Transluzenzwerte solcher Materialien.

Aus den oben erwähnten Zusammenhängen stellte sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten zu entwickeln, bei welchen die Kristallinität unter gleichzeitiger Beibehaltung der wasserdispergierbaren Eigenschaften erniedrigt ist und damit Tonerdehydrate mit höheren Bindekräften zur Verfügung gestellt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Aluminium-trialkolate oder teilsubstituierte Aluminium-mono- oder -dialkolate der Kettenlänge C_2 – C_{10} oder bei der Ziegler-Alfol-Synthese als Zwischenprodukte anfallende Aluminiumalkoholat-Gemische in Gegenwart von unterstöchiometrischen Mengen an aus monovalenten anorganischen oder organischen, gegebenenfalls eine weitere funktionelle Gruppe aufweisenden Säuren oder deren Anhydride bestehenden Polymerisationsinhibitoren in einem Moläquivalent-Verhältnis von 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,5, jeweils bezogen auf 1 Äquivalent Aluminium, in einem Temperaturbereich zwischen 30°C und 110°C, vorzugsweise zwischen 60°C und 100°C, durch Hydrolyse und Polykondensation zu böhmischen nanokristallinen Tonerdehydraten umsetzt, wobei die Zugabe entweder zum Aluminiumalkoholat und/oder zum Hydrolysewasser erfolgt, und daß man die alkoholischen Bestandteile weitestgehend durch Strippen entfernt und das Reaktionsprodukt gegebenenfalls trocknet.

Als Polymerisationsinhibitoren werden anorganische Säuren, insbesondere Salzsäure oder HCl -Gas, Salpetersäure oder NO_2 -Gas, Kohlensäure oder CO_2 , oder anorganische Säuren, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure bzw. deren Anhydride oder kurzkettige monovalente organische Säuren eingesetzt, die ggf. eine weitere funktionelle Gruppe, insbes. die Hydroxyl-Gruppe, die Chlorid-Gruppe oder die Amino-Gruppe

besitzen.

Bevorzugt werden Aluminiumalkoholate der Kettenlänge C_3 bis C_6 umgesetzt.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird dem erhaltenen Tonerdehydrat nach dem Strippen eine weitere unterstöchiometrische Menge an Säure zugesetzt, wobei die oben angegebene obere Grenze nicht überschritten wird.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird eine hydrothermale Nachalterung der wäßrigen Tonerdehydrat-Aufschlämmungen durchgeführt, die die Tonerdehydratteilchen unter Beibehaltung der Struktur so stabilisiert, daß der anschließende Trocknungsprozeß eine Aggregation der Primäraggregate verhindert.

Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf die Anwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten und in Wasser dispergierten Tonerdehydrate mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 1–20%, insbesondere 5 bis 15%, bevorzugt etwa 10%, und zwar insbesondere zur Beschichtung von Werkstoffen wie Glas, Metall oder Kunststoffen, um diese Materialien vor chemischem und/oder thermischem Angriff zu schützen, insbesondere mit einem Zusatz an organischem Viskositätsstellmittel wie Cellulosen, Latexen oder Polyacrylaten.

Erfindungsgemäß hergestellte getrocknete Tonerdehydrate werden insbesondere eingesetzt zur Fertigung von Katalysatorträgern mit hoher Festigkeit oder zur Vermischung mit anderen oxidischen Materialien oder ihren Vorstufen auf nanokristalliner Basis zum Aufbau phasenreiner Mischoxidkristalle durch Kabinierung, insbesondere zur Herstellung von Spinellen oder Mulliten oder zur Herstellung von Hochleistungsschleifmitteln, wobei bevorzugt durch Zusatz von Al_2O_3 -Kristallisationskeimen, in der Form des Bayerits oder seiner ϵ -Phase, und Säure ein Gel und daraus nach Dehydratisierung in die α -Phase mikrokristalliner Korund hergestellt wird.

Durch Einbringen der Polymerisationsinhibitoren in eine der beiden Reaktionskomponenten oder das Wasser, die zur erfindungsgemäßen Herstellung von synthetischen Tonerdehydraten verwendet werden, kann nachhaltig eine dreidimensionale Verknüpfung der Al-OH-Gruppen unterbunden werden. Normalerweise benötigt die Reaktionsstöchiometrie zur quantitativen Hemmung einer Al-OH-Gruppe mindestens 1 Mol des Polymerisationsinhibitors, um ihre Kondensationsfähigkeit während der Hydrolyse oder der Nachalterung zu hemmen. Überraschenderweise stellte sich jedoch heraus, daß die beste Inhibierung bei Verwendung von unterstöchiometrischen Mengen an Polymerisationsinhibitor, also Mengen kleiner 1 Mol, erzielt wird. Dabei ist es prinzipiell unerheblich, ob durch Einbringen des Polymerisationsinhibitors in das Al-Alkoholat eine Präkonditionierung der organischen Reaktionskomponente herbeigeführt wird, oder der Polymerisationsinhibitor direkt dem Hydrolysewasser zugesetzt wird. Beide Wege sind möglich.

Durch die erfindungsgemäßen Verfahrensschritte werden erstmals auf direktem Weg nanokristalline böhmische Tonerdehydrate mit einer Kristallitgröße gemessen am 021-Reflex von $< 4,0$ nm hergestellt, die wasserdispergierbar sind und klare transluzente Dispersionen ergeben. Die erfindungsgemäß hergestellten nanokristallinen Materialien eröffnen den Zugang zu zahlreichen Anwendungen. So lassen die starken Bindekräfte dieser Materialien temperaturstabile Beschichtungen im Glas-, Keramik- oder Feuerfestbereich zu, ohne daß komplexe netzwerkbildende organische Träger zur Fixierung der anorganischen Spezies benötigt werden. Beschichtungen mit nanokristallinen Tonerdehydraten ergänzen verbreitete lösungsmittelhaltige Prozesse, wie sie z. B. für die Ormocere-Beschichtungen (organic modified ceramics) eingesetzt werden.

Ormocere basieren auf hydrolysefähigen Aluminiumalkoholaten, die in mehrphasigen Reaktionssystemen mit mindestens bifunktionalen organischen Molekülen umgesetzt werden müssen. Es resultieren nanokristalline Verbindungen, deren Stabilisierung nur in bestimmten organischen Lösungsmitteln gelingt. Diese Materialien sind nicht wasserdispergierbar. Eine Fixierung der Ormoceren auf einem zu beschichtenden Material erfolgt in der Regel durch eine photochemische Reaktion, bei der die vorher eingebrachten bifunktionalen organischen Gruppen verknüpft werden, siehe z. B. DE 38 24 333-A1 und DE 38 34 773-A1.

Für die erfindungsgemäß hergestellten nanokristallinen Tonerdehydrate, die ebenfalls für diese keramischen Anwendungen geeignet sind, wird analog die Bezeichnung Amocere (acid modified ceramics) gebraucht. Im Gegensatz zu Ormoceren werden diese Materialien in wäßrigem Milieu stabilisiert und fixiert.

Neben den oben erwähnten einzigartigen Vorteilen ermöglichen diese Materialien auch Verbesserungen der Produkteigenschaften der daraus hergestellten Katalysatoren für katalytische Anwendungen. Diese bestehen üblicherweise aus einem Träger und einem auf den Träger aufgetragenen katalytischen Material. Als Trägermaterial findet oftmals Aluminiumoxid wegen seiner porösen Struktureigenschaften Verwendung. Eine hohe Porosität ist gewünscht, damit gute Diffusionsgeschwindigkeiten für die Reaktionskomponenten erzielt werden. Der Katalysatorträger muß aber, um den äußeren Kräften, die auf ihn wirken, standhalten zu können, auch eine hohe Bruchfestigkeit aufweisen. Um beides zu verwirklichen, ist es wünschenswert, einen Aluminiumoxidhydrat-Rohstoff zur Verfügung zu haben, der hochporös ist und durch seine hohen Bindekräfte die Bruchfestigkeit positiv beeinflusst. Eine hohe Bindekraft liegt dann vor, wenn das Aluminiumoxidhydrat in seiner katalytisch wirksamen Form, der gamma-Phase, eine hohe Oberfläche aufweist. Die durch das erfindungsgemäß beschriebene Herstellungsverfahren erhaltenen nanokristallinen Tonerdehydrate zeigen in der gamma-Phase im Vergleich zu anderen wasserdispergierbaren Tonerden sehr hohe Oberflächenwerte, und zwar bis zu $345 \text{ m}^2/\text{g}$ nach dreistündiger Aktivierung bei 550°C . Damit eröffnen sich für Materialien mit diesen Produktmerkmalen im Bereich der Stabilisierung von Katalysatorträgern durch die Erhöhung der Bindekräfte auch interessante katalytische Anwendungen.

Die Einsatzgebiete der nanokristallinen wasserdispergierbaren Tonerdehydrate sind vielfältig. So können sie zur Porenmodifizierung bei der Synthese von anorganischen Membranen, zur Herstellung von Schleifmitteln, als Ausgangsstoffe für synthetische phasenreine Mischoxide z. B. Spinelle oder Mullite, als Lackverdicker und als Trägerrohstoff für Katalysatoren Verwendung finden.

Die zur Charakterisierung der synthetisierten Produkte in den folgenden Beispielen eingesetzten analytischen

Methoden waren:

1. Bestimmung der Kristallitgröße

- 5 Sie erfolgte durch Auswertung des Röntgenbeugungsdiagramms der synthetisierten Tonerdehydrate am 021-Reflex des Böhmits mit Hilfe der Scherrerformel

$$10 \quad \text{Kristallitgröße}_{021\text{-Reflex}} \text{ (nm)} = \frac{K \times \text{Lambda} \times 57,3}{\text{Beta} \times \cos 2 \text{ Theta}}$$

15 worin:

K = Konstante für Pulverteilchen (Formfaktor = 0,9),

Lambda = Wellenlänge d. Röntgenstrahlung = 0,15406 nm,

Beta = korrigierte apparative Linienverbreiterung für Zählrohrgoniometer, reflexabhängig,

Theta = reflexabhängig, hier ca. 28°, bedeuten.

2. Bestimmung der Dispergierbarkeit

- 25 Sie erfolgte durch 10minütiges Einrühren einer bestimmten Tonerdehydratmenge in eine Wasservorlage. Die Tonerdehydratmenge wurde so gewählt, daß bei 100%iger Dispergierbarkeit 10% Al_2O_3 in der Dispersion vorlagen. Die nicht dispergierten Teilchen dieser Dispersion wurden dann durch Zentrifugation (20 Minuten bei 2400 Upm) abgetrennt. Der nicht dispergierte Anteil wurde 5 Stunden bei 120°C getrocknet und als Rückstand ausgewogen. Die Berechnung erfolgte über die Beziehung:

$$30 \quad \text{Dispergierbarkeit \%} = 100\% - \text{Rückstand \%}.$$

3. Bestimmung der Transluzenz

- 35 Der Überstand der zentrifugierten Dispersion aus der Dispergierbarkeitsbestimmung wurde 1 : 10 verdünnt und im Spektralphotometer bei 450 nm in einer 1 cm Küvette gegen Wasser als Blindprobe gemessen. Die Transluzenz wurde als Lichtdurchlässigkeit in % angezeigt.

4. Bestimmung des Porenvolumens

- 40 Sie erfolgte nach der ASTM-Methode D 4284-83 an der 3 Stunden bei 550°C aktivierten Tonerdeprobe. Die Angaben für das Porenvolumen beziehen sich auf eine Auswertung der Porenradialen bis 100 nm.

5. Bestimmung der Oberfläche

- 45 Sie erfolgte an der 3 Stunden bei 550°C aktivierten Tonerdeprobe nach der ASTM-Methode D 4567-86.

Beispiel 1

- 50 Dieses Beispiel verdeutlicht anhand der Versuche 1—3 den Einfluß, den die Zusatzmenge des Polymerisationsinhibitors, der zur Präkonditionierung der Alkoholatreaktionskomponente dient, auf die Wasserdispergierbarkeit und die erzielbare Transluzenz hat. Diese Zusammenhänge werden in den Versuchen 1—3 am Beispiel des Reaktionssystems Essigsäureanhydrid/Al-triisopropylat dargestellt. Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die aus den Versuchen 1—3 erhalten werden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Überraschenderweise zeigt sich, daß mit einer unterstöchiometrischen Menge an Essigsäureanhydrid (vgl. Versuch Nr. 2) die höchste Wasserdispergierbarkeit und die höchste Transluzenz erreicht wird.

Versuch 1

- 60 Bei 130°C aufgeschmolzenes, mit Isopropanol verdünntes Al-triisopropylat (1,47 Mol Al) wurde mit 150 g (1,47 Mol) Essigsäureanhydrid versetzt. Der sich bildende Essigsäurepropylester wurde abdestilliert. Die verbliebene Reaktionskomponente wurde dann bei ca. 80°C mit destilliertem Wasser im Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser = 1 : 26 hydrolysiert. Es bildete sich ein hellweißer Niederschlag an Tonerdehydrat. Diese Tonerdehydrataufschlämmung wurde unter Zusatz von Wasser von der freigesetzten Alkoholkomponente durch azeotrope Destillation weitgehend gereinigt und anschließend 3 Stunden in der Wärme bei 85°C—90°C gealtert. Dabei wurde die Tonerdehydrataufschlämmung immer lichtdurchlässiger. Der pH-Wert der so erhaltenen, auf Zimmertemperatur abgekühlten Tonerdehydrataufschlämmung betrug 4,3. Die Trocknung der wäßrigen Tonerdehydrataufschlämmung wurde mit Hilfe eines üblichen Laborsprühtrockners vorgenommen.

Versuch 2

Das bei 130° C aufgeschmolzene, mit Isopropanol verdünnte Al-triisopropylat (1,47 Mol Al) wurde diesmal mit 75 g (0,73 Mol) Essigsäureanhydrid versetzt. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu Versuch Nr. 1. Der resultierende pH-Wert der aus Versuch Nr. 2 erhaltenen auf Zimmertemperatur abgekühlten Tonerdehydrataufschlämmung betrug vor Sprühtrocknung 4,6. 5

Versuch 3

Das bei 130° C aufgeschmolzene mit Isopropanol verdünnte Al-triisopropylat (1,47 Mol Al) wurde mit 18,5 g (0,18 Mol) Essigsäureanhydrid versetzt. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu Versuch Nr. 1. Der resultierende pH-Wert der aus Versuch Nr. 3 erhaltenen auf Zimmertemperatur abgekühlten Tonerdehydrataufschlämmung betrug vor Sprühtrocknung 5,2. 10

Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt anhand des Versuchs 4, daß erfindungsgemäß auch die Verwendung von länger-kettigen Al-alkoholaten zu Tonerdehydraten führt, die wasserdispergierbar sind und eine hohe Transluzenz aufweisen. Dieser Zusammenhang wird im Versuch 4 am Beispiel des Reaktionssystems Essigsäureanhydrid/Al-tri-n-hexanolat dargestellt. 15

Die physikalischen Daten des Tonerdehydrats, das nach Versuch 4 erhalten wird, sind auch in Tabelle 1 festgehalten. Überraschenderweise zeigt sich, daß bei Verwendung von unterstöchiometrischen Mengen an Essigsäureanhydrid trotz langsamerer Hydrolysegeschwindigkeit des länger-kettigen Al-tri-n-hexanolats im Vergleich zu kurz-kettigen Al-triisopropylat (vgl. Versuch 2) eine gleichhohe Wasserdispergierbarkeit und Transluzenz erreicht wird. 20 25

Versuch 4

1,47 Mol aufgeschmolzenes hexanolhaltiges Al-tri-n-hexanolat oder Mischalkoholat aus dem Ziegler/Alfol-Prozeß wurden bei 130° C mit 0,73 Mol Essigsäureanhydrid versetzt. Diese Reaktionskomponente wurde dann bei etwa 80° C mit destilliertem Wasser im Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser = 1 : 26 hydrolysiert. Es bildete sich ein weißer Niederschlag an Tonerdehydrat. Diese Tonerdehydrataufschlämmung wurde unter Zusatz von Wasser von der freigesetzten Alkohol- bzw. Esterkomponente durch Destillation weitgehend gereinigt und anschließend 3 Stunden bei 85° C—90° C gealtert. Dabei wurde die Tonerdehydrataufschlämmung immer licht-durchlässiger. Der pH-Wert der so erhaltenen, auf Zimmertemperatur abgekühlten Tonerdehydrataufschläm-mung betrug 4,0. Die Trocknung der wäßrigen Tonerdehydrataufschlämmung wurde mit Hilfe eines üblichen Laborsprühtrockners vorgenommen. 30 35

Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt, daß erfindungsgemäß die Nachalterungszeit der gestrippten Tonerdehydrataufschläm-mung einen positiven Einfluß auf die Wasserdispergierbarkeit und die erzielbare Transluzenz des dispergierten Tonerdehydratpulvers hat. Im Reaktionssystem Essigsäure/Al-triisopropylat wird dieser Zusammenhang beson-ders deutlich, wenn wie in den Versuchen 5 und 6 extrem unterstöchiometrische Einsatzmengen an Polymerisa-tionsinhibitor (0,12 Mol/Mol Al) verwendet werden. 40 45

Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die sich aus den Versuchen 5 und 6 ergeben, sind auch in Tabelle 1 zusammengestellt.

Versuch 5 und Versuch 6

Die Versuche 5 und 6 wurden entsprechend Versuch 3 durchgeführt. Anstelle des Essigsäureanhydrids aus Versuch 3 wurde hier jedoch in beiden Versuchen Essigsäure (0,18 Mol) als Polymerisationsinhibitor eingesetzt. Die Alterungszeit wurde von 3 Stunden bei 85° C—90° C in Versuch 5 auf 8 Stunden bei 85° C—90° C in Versuch 6 erhöht. 50 55 60 65

Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt, daß erfindungsgemäß die Verwendung von verschiedenen monovalenten organischen Säuren als Polymerisationsinhibitoren möglich ist. Im Reaktionssystem Essigsäure bzw. Propionsäure bzw. Milchsäure und Al-tri-n-hexanolat wird dieser Zusammenhang in den Versuchen 10, 11 und 12 dargestellt. Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die aus den Versuchen 10, 11 und 12 resultieren, sind in Tabelle 2 festgehalten.

Versuch 9

1,47 Mol aufgeschmolzenes hexanolhaltiges Al-tri-n-hexanolat wurde bei 90°C mit 0,18 Mol Essigsäure versetzt. Diese trübe Reaktionsmischung wurde bei etwa 80°C mit destilliertem Wasser im Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser = 1 : 26 hydrolysiert. Die sich bildende Tonerdehydrataufschlammung wurde unter Zusatz von Wasser von dem Alkohol durch Destillation weitgehend befreit und anschließend 3 Stunden bei 85°C–90°C gealtert. Gemäß den Erfahrungen aus Beispiel 4 wurde der Tonerdehydrataufschlammung eine zweite Essigsäuremenge (0,017 Mol/Mol Al) zugegeben. Der pH-Wert der Tonerdehydrataufschlammung vor der Sprühtrocknung betrug 4,2. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 1 beschrieben.

Versuch 10

Die Essigsäuremengen des Versuchs 9 wurden durch Propionsäure ersetzt und eine Tonerdehydrataufschlammung erhalten mit pH 4,6 vor der Sprühtrocknung. Die Aufarbeitung erfolgte, wie in Versuch 1 beschrieben.

Versuch 11

Die Essigsäuremengen des Versuchs 9 wurden durch Milchsäure ersetzt und die zweite Milchsäurezugabe-menge auf 0,06 Mol/Mol Al erhöht. Es wurde eine Tonerdehydrataufschlammung erhalten mit pH 4,5 vor der Sprühtrocknung. Die Aufarbeitung erfolgte, wie in Versuch 1 beschrieben.

Beispiel 6

Dieses Beispiel zeigt, daß erfindungsgemäß der Einsatz von verschiedenen monovalenten anorganischen Säuren bzw. Säureanhydriden als Polymerisationsinhibitoren möglich ist. Im Reaktionssystem HCl-Gas bzw. Salpetersäure und Al-tri-n-hexanolat wird dieser Zusammenhang in den Versuchen 12 und 13 dargestellt. Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die aus den Versuchen 12 und 13 erhalten wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Versuch 12

Bei 90°C wurden 0,18 Mol HCl-Gas in 1,47 mol aufgeschmolzenes hexanolhaltiges Al-tri-hexanolat eingeleitet. Die grünliche Reaktionsmischung wurde bei etwa 80°C mit destilliertem Wasser im Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser = 1 : 26 hydrolysiert. Die sich bildende Tonerdehydrataufschlammung wurde unter Zusatz von Wasser von dem Alkohol durch Destillation weitgehend befreit und anschließend 3 Stunden bei 85°C–90°C gealtert. Die erhaltene Tonerdehydrataufschlammung hatte einen pH-Wert von 3,9. Sie wurde, wie in Versuch 1 beschrieben, aufgearbeitet.

Versuch 13

Dieser Versuch wurde analog zu Versuch 12 durchgeführt, jedoch wurde anstelle der HCl-Gaseinleitung rauchende Salpetersäure (0,18 Mol) in das Al-alkoholat eingetropft. Der pH-Wert der Tonerdehydrataufschlammung vor der Sprühtrocknung betrug 5,0. Die Aufarbeitung erfolgte, wie in Versuch Nr. 1 beschrieben.

Tabelle 1

Physikalische Daten der AMOCERE der Versuche 1—6

5	Beispiel 1 Versuch Nr. 1	2		3		Nr. 6
		Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	
10	Al-Alkoholat	Al-tri- isoprop.	Al-tri- isoprop.	Al-tri-n- hexanolat	Al-tri- isoprop.	Al-tri- isoprop.
	Polymerisations- inhibitor	Essigs- anhydrid	Essigs- anhydrid	Essigs- anhydrid	Essigsäure	Essigsäure
15	mol Polymerisations- inhibitor/mol Al	1.0	0.5	0.12	0.5	0.12
	Alterungszeit und Temperatur	3 h 85—90°C	3 h 85—90°C	3 h 85—90°C	3 h 85—90°C	8 h 85—90°C
20	% Al ₂ O ₃	50.7	59.6	70.3	63.1	65.9
	10%ige Al ₂ O ₃ - Dispersion in H ₂ O					
	% Dispergierbarkeit	93.9	97.9	82.6	99.1	90.9
25	% Transluzenz	79.8	97.4	74.0	97.8	71.6
	Kristallitgröße (nm)	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
	Oberfläche (m ² /g)	345	303	283	318	288
30	3 h 550°C					
	Porenvolumen (ml/g)	0.85	0.72	0.50	0.61	0.56
	3 h 550°C					
	Phase	nanokristalliner Böhmit				
35	pH-Wert der Aufschlämmung vor der Trocknung	4.3	4.6	5.2	4.0	5.1
					5.1	5.7

Beispiel 4

Dieses Beispiel zeigt, daß entsprechend den erfindungsgemäßen Ansprüchen die weitere Zugabe einer monovalenten Säure, z. B. in die Tonerdehydrataufschlämmung nach der Alterung der gestrippten Tonerdehydrataufschlämmung einen positiven Einfluß auf die Wasserdispergierbarkeit und die erzielbare Transluzenz des dispergierten Tonerdehydratpulvers hat. Die zweite Zugabe, hier an Essigsäure, dient nicht mehr der Polymerisationshemmung, sondern beeinflußt die wasserdispergierenden Eigenschaften des resultierenden Tonerdehydrats. Zusätzlich zur Erhöhung der Wasserdispergierbarkeit wird auch eine viskositätsstabilere Dispersion erhalten. Im Reaktionssystem Essigsäure/Al-triisopropylat wird dieser Zusammenhang durch die Versuche 7 und 8 dargestellt. Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die aus den Versuchen 7 und 8 erhalten werden, und der Einfluß auf die Stabilisierung der Viskosität der Dispersion durch die zweite Säuremenge sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Versuch 7

1,47 mol aufgeschmolzenes isopropanolhaltiges Al-triisopropylat wurde bei 95°C mit 0,75 mol Essigsäure versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde dann bei etwa 80°C mit destilliertem Wasser im Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser = 1 : 26 hydrolysiert. Die sich bildende Tonerdehydrataufschlämmung wurde unter Zusatz von Wasser von dem Alkohol durch Destillation weitgehend gereinigt und anschließend 3 Stunden bei 85°C—90°C gealtert. Die erhaltene Tonerdehydrataufschlämmung wurde, wie im Versuch 1 beschrieben, aufgearbeitet.

Versuch 8

Es wurde in diesem Versuch analog zu Versuch 7 verfahren, jedoch wurde der gestrippten Tonerdehydrataufschlämmung nach der üblichen Alterungszeit (3 Stunden bei 85°C—90°C) eine zweite Menge an Essigsäure (0,06 Mol/Mol Al) zugegeben. Die so angesäuerte Tonerdehydrataufschlämmung wurde, wie in Versuch 1 beschrieben, aufgearbeitet.

Tabelle 2

Physikalische Daten der AMOCERE der Versuche 7–13

5		Beispiel 4		5		6		
		Versuch						
10		Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9	Nr. 10	Nr. 11	Nr. 12	Nr. 13
	Al-Alkoholat	Al-tri-isoprop.	Al-tri-isoprop.	Al-tri-n-hexanolat	Al-tri-n-hexanolat	Al-tri-n-hexanolat	Al-tri-n-hexanolat	Al-tri-n-hexanolat
15	Polymerisationsinhibitor	Essigsäure	Essigsäure	Essigsäure	Propionsäure	Milchsäure	HCl-Gas	HNO3 rauchend
	mol Polymerisationsinhibitor/ mol Al	0.5	0.5	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
20	Alterungszeit und Temperatur	3 h 85–90°C	3 h 85–90°C	3 h 85–90°C	3 h 85–90°C	3 h 85–90°C	3 h 85–90°C	3 h 85–90°C
25	zusätzliche Säurezugabe (mol/mol Al)	ohne	0.06 nach der Alterung	0.017 nach der Alterung	0.017 nach der Alterung	0.06 nach der Alterung	ohne	ohne
	% Al ₂ O ₃	57.3	57.4	66.6	68.1	61.9	66.2	64.5
30	10%ige Al ₂ O ₃ -Dispersion in H ₂ O							
	% Dispergierbarkeit	94.5	98.0	99.3	98.7	99.1	98.5	97.6
35	% Transmission	93.8	96.3	95.5	92.4	96.1	94.5	94.9
	Viskosität nach 1 Tag (mPas)	54	24	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	5 Tagen (mPas)	1480	54	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
40	Kristallitgröße (nm)	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
	Oberfläche (m ² /g) 3h 550°C	317	321	300	299	335	222	277
45	Porenvolumen (ml/g) 3h 550°C	0.67	0.71	0.54	0.54	0.38	0.31	0.38
	Phase	nanokristalliner Böhmit						
50	pH-Wert der Aufschlämmung vor der Trocknung	<6	<6	4.2	4.6	4.5	3.9	5.0

Beispiel 7

55 Dieses Beispiel zeigt in den Versuchen 14 und 15, daß die hydrolysefähige Al-alkoholate auch ohne Präkonditionierung an der dreidimensionalen Verknüpfung, der sich in der Hydrolyse bildenden Al(OH)-Gruppen, gehindert werden können. Dies gelingt durch Versetzen der zur Hydrolyse eingesetzten Wasserphase mit den beanspruchten Polymerisationsinhibitoren. Versuch 14 verwendet Al-triisopropylat und wäßrige Essigsäure und Versuch 15 verwendet Al-tri-n-hexanolat und wäßrige HNO₃ als Reaktanten. Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die aus diesen Versuchen erhalten werden, sind in Tabelle 3 festgehalten.

Versuch 14

65 1,15 mol aufgeschmolzenes isopropanolhaltiges Al-triisopropylat wurde sukzessive bei 80°C in Wasser, welches zuvor mit 11,9 g Essigsäure (0,173 Mol/Mol Al) angesäuert wurde, eingetropft. Das Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser betrug 1 : 41. Diese Reaktionsmischung wurde etwa 45 Minuten bei 80°C gehalten. Die erhaltene Tonerdehydrataufschlämmung wurde unter Zusatz von Wasser von dem Alkohol durch Destillation befreit und

anschließend 4 Stunden bei 95°C gealtert. Die Aufarbeitung erfolgte, wie in Versuch 1 beschrieben.

Versuch 15

1,15 Mol aufgeschmolzenes hexanolhaltiges Al-tri-n-hexanolat wurde sukzessive bei 75°C in Wasser, welches zuvor mit 20,1 g HNO₃ (65%ig) (0,194 mol/mol Al) angesäuert wurde, eingetropft. Das Molverhältnis Al-alkohol-at : Wasser betrug 1 : 15. Diese Reaktionsmischung wurde ca. 60 Minuten bei 75°C gehalten. Die erhaltene Tonerdehydrataufschlammung wurde unter Zusatz von Wasser von dem Alkohol durch Destillation weitgehend befreit und anschließend 6 Stunden in der Wärme bei 95°C gealtert. Die Aufarbeitung erfolgte, wie in Versuch 1 beschrieben.

Beispiel 8

Dieses Beispiel zeigt in Versuch 16, daß mit Hilfe dieser dispergierten nanokristallinen Tonerdehydratteilchen eine durchsichtige Beschichtung auf einem Werkstoff, hier Glas, aufgetragen werden kann. Diese Beschichtung erfolgt aus der wäßrigen Phase und benötigt keine komplexen Lösungsmittelsysteme, wie bei bisher üblichen Verfahren. Die Beschichtungsdicke kann durch die Viskosität der Dispersion gesteuert werden. Die Fixierung der Beschichtungsschicht auf dem Werkstoff (hier Glas) erfolgt durch einfache Trocknung (bei 20°C–120°C). Diese Beschichtung wird nach Trocknung bei Temperaturen über 450°C in die gamma-Phase umgewandelt und wirkt dann als chemischer und/oder thermischer Schutz vor Zerstörung für den beschichteten Werkstoff.

Versuch 16

11,3 g des Tonerdehydratpulvers aus Versuch 15 wurden in 68,7 g Wasser eingerührt. Nach 10minütigem Rühren entstand eine 10%ige Al₂O₃-haltige Dispersion, die in einer Laborzentrifuge (20 Minuten bei 2400 Upm) von undispergiertem Material befreit wurde. Die Viskosität der Dispersion war kleiner 20 mPas. Um eventuelle Lufteinschlüsse zu entfernen, wurde die Dispersion evakuiert. Als Beschichtungswerkstoff dienten handelsübliche Objektträger (75 × 25 × 3 mm), die normalerweise zu mikroskopischen Zwecken eingesetzt werden. Vor der Beschichtungsprozedur wurden sie entfettet und entstaubt. Um eine gleichmäßige Beschichtung zu gewährleisten, wurden die in die Dispersion eingetauchten Objektträger nach einer Tauchzeit von etwa 2 min mit Hilfe des Motors (Geschwindigkeit etwa 2,5 cm/min) herausgezogen. Durch dieses langsame Herausziehen war eine dünne gleichmäßige Schicht garantiert. Nach Trocknung bei Raumtemperatur wurden die beschichteten Objektträger im Muffelofen bei 550°C behandelt.

Zur Prüfung der thermischen Widerstandsfähigkeit dieser beschichteten Objektträger wurde sie im Vergleich zu einem unbeschichteten Objektträger 3 min in die Flamme eines Brenners gehalten. Bei dieser Temperaturbeanspruchung (T > 1300°C) schmolz das unbeschichtete Material. Der beschichtete Objektträger blieb überraschenderweise formstabil.

Tabelle 3

Physikalische Daten der AMOCERE der Versuche 14–15

	Beispiel 7 Versuch Nr. 14	Nr. 15
Al-Alkoholat	A-tri-isoprop.	Al-tri-n-hexanolat
Polymerisationsinhibitor	Essigsäure	Salpetersäure
mol Polymerisationsinhibitor/mol Al	0,17	0,17
Alterungszeit und Temperatur	4 h, 95°C	6 h, 95°C
% Al ₂ O ₃	69,2	72,5
10%ige Al ₂ SO ₃ -Dispersion in H ₂ O		
% Dispergierbarkeit	98,0	98,8
% Transmission	94,2	91,1
Kristallitgröße (nm)	< 4	< 4
Oberfläche (m ² /g) 3 h 550°C	320	296
Phase	nanokristalliner Böhmit	

Beispiel 9

Dieses Beispiel zeigt anhand von Versuch 17, daß die Herstellung von stabilen Katalysatorträgern (hier in Kugelform) über bekannte Verfahren (DE 32 12 249-C2) möglich ist. Es entstanden stabile Träger mit hochfesten

Oberflächen in der Gamma-Phase. Die physikalischen Daten des Kugelträgers sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Versuch 17

Als Basis für die Herstellung eines kugelförmigen Katalysatorträgers diente Tonerdehydrat aus Versuch 15. Es wurden 40,8 g Tonerdehydratpulver in 158,3 g Wasser, welches vorher mit 0,5 g HNO_3 (65%ig) versetzt wurde, eingerührt. Nach 10minütigem Rühren wurde die erhaltene Dispersion entlüftet. Der kugelförmige Katalysatorträger wurde durch Vertropfung dieser Dispersion über eine 0,8 mm Düse in 6%iges Ammoniakwasser hergestellt. Die Tonerdehydratkugeln wurden gewaschen, getrocknet und 3 Stunden bei 550°C im Muffelofen zur katalytisch wirksamen Gamma-Phase umgewandelt.

Tabelle 4

Physikalische Daten des Kugelträgers (3 h/550°C aktiviert) aus Versuch 17

Festigkeit:	200 N/Kugel
Wasserstabilität:	100%
Durchmesser:	1,74 mm
Oberfläche:	261 m ² /g
Porenvolumen: (bis 100nm)	0,49 ml/g

Beispiel 10

Dieses Beispiel verdeutlicht anhand der Versuche 18 und 19, daß Mischoxide wie z. B. der MgO-Spinell oder der Mullit auf Basis der wasserdispergierbaren Tonerdehydrate hergestellt werden können. Das Besondere bei diesem Herstellungsverfahren für Mischoxide ist, daß synthetische oxidische Komponenten im nanokristallinen Bereich so gleichmäßig fixiert werden, daß beim anschließenden Kalzinierungsschritt der Kristallaufbau des Mischoxids phasenrein erfolgen kann.

Versuch 18

Eine wäßrige Dispersion des Tonerdehydratpulvers aus Versuch 14, die 10% Al_2O_3 enthielt, wurde unter Rühren mit einer 50%igen Magnesiumacetatlösung versetzt, bis die Spinellstöchiometrie von 72% Al_2O_3 /28% MgO erreicht war. Nach 10minütigem Rühren wurde die Dispersion sprühtrocknet. Das so erhaltene Tonerdehydratpulver wurde bei 700°C und 1300°C kalziniert und zeigte einen phasenreinen Kristallaufbau des MgO-Spinells.

Versuch 19

Durch Ionenaustausch einer 6%igen Natriumwasserglaslösung wurde natriumfreie Ortho-Kieselsäure erhalten. Diese Kieselsäure wurde in eine 10% Al_2O_3 -haltige wäßrige Dispersion des Tonerdehydratpulvers aus Versuch 15 eingerührt, bis die Mullitstöchiometrie von 72% Al_2O_3 /28% SiO_2 erreicht war. Die Dispersion wurde sprühtrocknet und anschließend 3 Stunden bei 1250°C kalziniert. Das Röntgenspektrum zeigte einen phasenreinen Kristallaufbau des Mullits.

Beispiel 11

Hochleistungsschleifmittel basieren heute vielfach auf mikrokristallinem Korund. Auf Basis der Tonerdehydrate, die durch das erfindungsgemäße Verfahren dargestellt wurden, gelang die Herstellung von mikrokristallinem Korund. Überraschenderweise entstand besonders geeigneter Korund durch den Zusatz von Kristallisationskeimen von Tonerde in der Eta-Phase zur Tonerdedispersion.

Versuch 20

Das in Versuch 15 hergestellte Produkt wurde zur Herstellung einer 20%igen Al_2O_3 enthaltenden Dispersion verwendet. Dieser Dispersion wurde 1,0% feinkörnige Tonerde (100% < 2 µm und 50% < 0,6 µm) in der eta-Phase als Kristallisationskeime zugesetzt. Die verdickte Dispersion wurde bei 120°C getrocknet und bei 1130°C zu alpha-Tonerde umgewandelt. Durch die verwendeten Kristallkeime in der eta-Phase gelang es bei niedrigen Temperaturen, mikrokristalline alpha-Tonerde herzustellen. Die Kristallitgröße dieses Korunds liegt zwischen 60 nm und 90 nm (gemessen am 113-Reflex). Dieser Korund ist hervorragend als Hochleistungsschleifmittel geeignet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Tonerdehydraten böhmischer Struktur mit

einem Al_2O_3 -Gehalt von 1 bis 20%, insbesondere 5 bis 15%, durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden und Zugabe einer Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminium-trialkoholate oder teilsubstituierte Aluminium-mono- oder -dialkoholate der Kettenlänge C_2-C_{10} oder bei der Ziegler-Alfol-Synthese als Zwischenprodukte anfallende Aluminiumalkoholat-Gemische in Gegenwart von unterstöchiometrischen Mengen an aus monovalenten anorganischen oder organischen, gegebenenfalls eine weitere funktionelle Gruppe aufweisenden Säuren oder deren Anhydride bestehenden Polymerisationsinhibitoren in einem Moläquivalent-Verhältnis von 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,5, jeweils bezogen auf 1 Äquivalent Aluminium, in einem Temperaturbereich zwischen $30^\circ C$ bis $110^\circ C$, vorzugsweise zwischen $60^\circ C$ und $100^\circ C$, durch Hydrolyse und Polykondensation zu böhmischen nanokristallinen Tonerdehydraten umsetzt, wobei die Zugabe entweder zum Aluminiumalkoholat und/oder zum Hydrolysewasser erfolgt, und daß man die alkoholischen Bestandteile weitestgehend durch Strippen entfernt und das Reaktionsprodukt gegebenenfalls trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem erhaltenen Tonerdehydrat nach dem Strippen eine weitere unterstöchiometrische Menge an Säure zusetzt, wobei die in Anspruch 1 angegebene obere Grenze nicht überschritten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine hydrothermale Nachalterung der wäßrigen Tonerdehydrat-Aufschlämmungen durchführt, die die Tonerdehydratteilchen unter Beibehaltung der Struktur so stabilisiert, daß der anschließende Trocknungsprozeß eine Aggregation der Primäraggregate verhindert.

4. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 3 hergestellten Tonerdehydrate zur Beschichtung von Glas, Metall oder Kunststoffen zum Schutz vor chemischen und/oder thermischem Angriff.

5. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 3 hergestellten und getrockneten Tonerdehydrate, zur Fertigung von Katalysatorträgern mit hoher Festigkeit, zur Vermischung mit anderen oxidischen Materialien oder ihren Vorstufen auf nanokristalliner Basis zum Aufbau phasenreiner Mischoxidkristalle durch Calcinierung, insbesondere zur Herstellung von Spinellen oder Mulliten oder zur Herstellung von Hochleistungsschleifmitteln.

- Leerselt -